

(D5)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

13

11 Veröffentlichungsnummer:

0 051 785
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81108891.3

51 Int. Cl.³: D 21 H 1/46

22 Anmeldetag: 24.10.81

// C09B43/10, C09B45/48,
C09B45/28

30 Priorität: 08.11.80 DE 3042147

71 Anmelder: BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken
und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

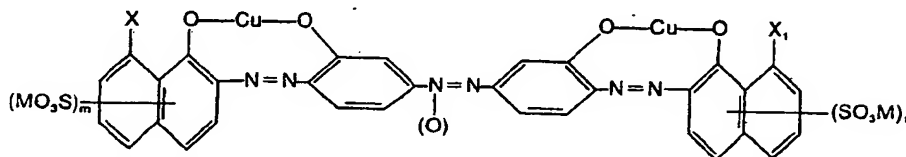
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.05.82
Patentblatt 82/20

72 Erfinder: Nickel, Horst, Dr., Fontanestrasse 23,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: Wild, Peter, Dr., Hainstrasse 7, D-6305 Alten
Buseck (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI

54 Verwendung von Kupferkomplex-Azofarbstoffen zum Färben von Papier.

57 Verwendung von Farbstoffen der Formel



EP 0 051 785 A1

worin X, X₁, m, n und M die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, zum Färben von Papier. Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch gute allgemeine Echtheiten, insbesondere gute Lichtechtheit aus.

ACTORUM AG

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

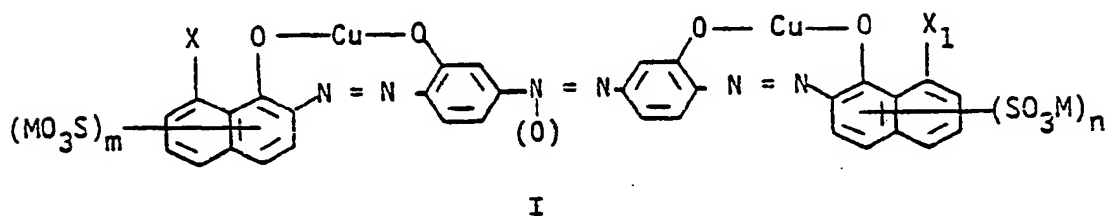
5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen My/kl-c

Verwendung von Kupferkomplex-Azofarbstoffen zum Färben von Papier

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Kupferkomplex-Azofarbstoffen der Formel



worin

5 X, X₁ = unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Alkoxy, Amino oder Alkylamino,

m, n = 1 oder 2

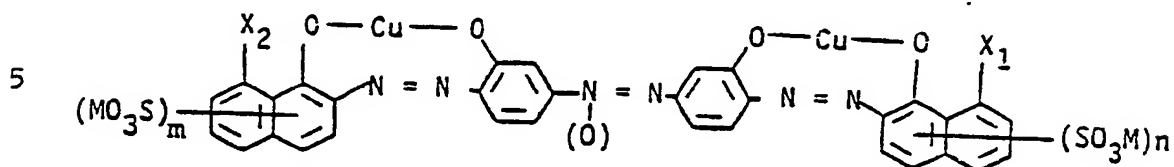
M = Wasserstoff oder ein Kation

zum Färben von Papier.

Le A 20 712 - Ausland

Die Alkyl- und Alkoxygruppen können weitersubstituiert sein - insbesondere durch OH - und enthalten vorzugsweise 1 - 4 C-Atome, wie CH_3 und C_2H_5 .

Bevorzugt Verwendung finden Farbstoffe der Formel

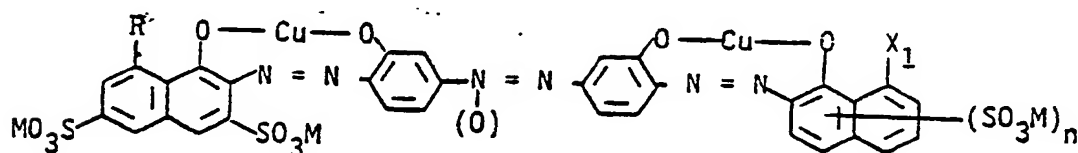


II

worin

X_2 Hydroxy oder Alkoxy, insbesondere C_1 - C_4 -Alkoxy,

insbesondere solche der Formel

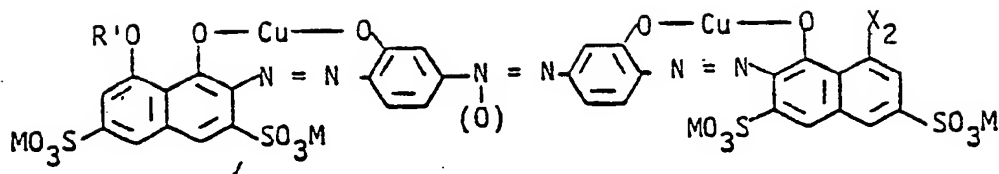


III

10 mit R = Alkoxy, insbesondere C_1 - C_4 -Alkoxy

und solche der Formel

Le A 20 712



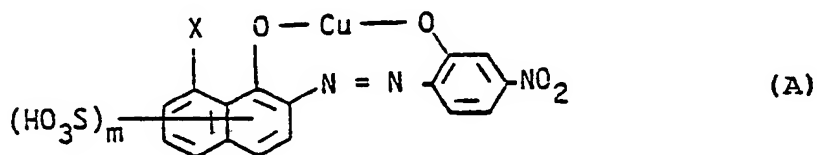
IV

worin $R' = C_1-C_4\text{-Alkyl}$.

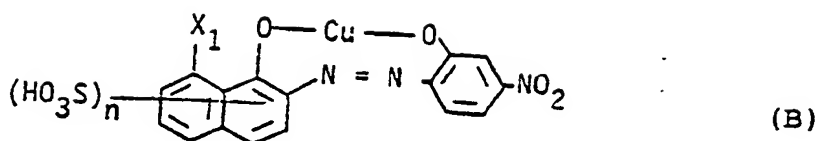
Gegenstand der Anmeldung sind ferner konzentrierte,
stabile wäßrige oder organisch-wäßrige Lösungen obiger Farbstoffsalze.

Geeignete Kationen sind beispielsweise Alkalimetallkationen wie Li, Na, K sowie $HN(R_1)_3$ -Kationen mit $R_1 = H$ oder gegebenenfalls substituiertem $C_1-C_4\text{-Alkyl}$, insbesondere Hydroxy-substituiertes Alkyl wie Hydroxyethyl.

Die Herstellung der Farbstoffe erfolgt beispielsweise durch Zusammenreduktion von Nitroazo-Kupferkomplexverbindungen der Formel



mit Nitroazo-Kupferkomplexverbindungen der Formel



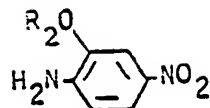
in bekannter Weise, wie es beispielsweise in Houben-Weyl, Band X/3, Seite 346 - 349, Verlag Georg Thieme Stuttgart (1965) beschrieben ist.

- 5 Die Zusammenreduktion verschiedener Nitroazoverbindungen A und B führt naturgemäß zu Farbstoff-Gemischen, deren Zusammensetzung variiert werden kann durch den Mengen-Einsatz (Mol:Mol bzw. andere Molverhältnisse 1 Mol A bis 0,5 Mol B), um zu dem gewünschten Farbstoffpräparat zu gelangen, wobei vorwiegend der Farbton, die Löslichkeitsverhältnisse und sonstige coloristische Eigenschaften (Echtheiten) von technischer Bedeutung sind. Man erhält im allgemeinen ein Azo/Azoxy-Farbstoffgemisch, dessen Zusammensetzung durch die Bedingungen der Zusammenreduktion verändert werden kann.

20 Natürlich kann auch zunächst von den unbekupferten Alkoxy-Verbindungen von A oder B ausgegangen werden und zum Schluß nach erfolgter Zusammenreduktion die Kupferung in üblicher Weise vorgenommen werden.

Die Nitroazokupferkomplex-Verbindungen A bzw. B werden beispielsweise erhalten durch Kuppeln der diazotierten 5-Nitro-2-amino-alkoxybenzole der Formel

Le A 20 712



$R_2 = C_1-C_3\text{-Alkyl}$

mit Naphthalinsulfonsäuren der Formel



- 5 in 2-Stellung des Naphthalinkerns in üblicher Weise
vzw. in alkalischem Medium unter Verwendung von Li-,
Na-, K- oder Ammonium-Basen und anschließende ent-
alkylierende Kupferung nach bekannten, beschriebenen
Methoden.
- 10 Die Herstellung konzentrierter Farbstoff-Lösungen
erfolgt in bekannter Weise beispielsweise durch Auf-
lösen der Farbstoffsäure bzw. eines geeigneten (Al-
kali- bzw. Ammonium-) Salzes im gewünschten Lösungs-
mittel vorzugsweise Wasser oder Gemischen aus Wasser
und wassermischbaren Lösungsmitteln insbesondere Al-
koholen, deren Ether und Ester sowie Amide oder durch
15 Zusammenreduktion der Nitroazoverbindungen direkt
zur Lösung.

Die Farbstoffe eignen sich gut zum Färben von gelein-

tem und ungeleimtem Papier. Möglich ist auch eine Nachbehandlung mit kationenaktiven Hilfsmitteln (wie Levogenen^(R)).

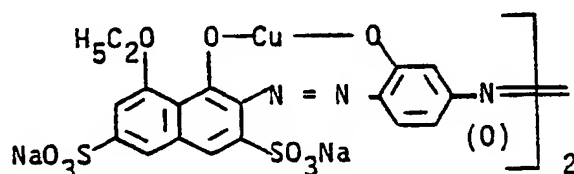
- 5 Die Farbstoffe besitzen ein gutes Ziehvermögen und gute allgemeine Echtheiten. Hervorzuheben ist die Brillanz der Färbungen und die Lichtechtheit.

Le A 20 712

Beispiel 1

Ein aus gebleichtem Sulfitzellstoff bestehender Trockenstoff wird im Pulper mit Wasser angeschlagen und bis zum Mahlgrad 35⁰ SR gemahlen, so daß der Trockengehalt etwas über 2,5 % liegt und anschließend mit Wasser auf 2,5 % Trockengehalt des Dickstoffs eingestellt.

200 Teile dieses Dickstoffs werden mit 10 ml 0,5 %iger wässriger Lösung des Farbstoffs der Formel



versetzt, ca. 5 Minuten verrührt, dann werden 2 % Harzleim und 3 % Alaun (bezogen auf Trockenstoff) zugegeben und wiederum einige Minuten homogen verrührt. Man verdünnt dann die Masse mit Wasser und stellt hieraus in üblicher Weise durch Absaugen über einen Blattbildner Papierblätter her, die bei 100⁰ getrocknet werden. Die Papierblätter weisen eine blaue Färbung auf.

Gegebenenfalls kann Papiermasse auch ohne Harzleim unter sonst gleichen Färbebedingungen gefärbt werden. Man erhält ein blaugefärbtes Papierblatt.

Verwendet man anstelle obigen Farbstoffs Farbstoffe bzw. Farbstofflösungen, die in den nachfolgenden Beispielen beschrieben werden, so erhält man Papierfärbungen, deren Nuancen bei den einzelnen Farbstoffen angegeben sind.

Beispiel 2

Der im Beispiel 1 verwendete Farbstoff wird folgendermaßen hergestellt:

- 5 16,8 Teile (0,1 Mol) 5-Nitro-2-aminoanisol werden in üblicher Weise in wässrig-salzsäurer Suspension mit Natriumnitrit-Lösung bei 10 bis 15° diazotiert. Das Diazoniumsalz wird mit der Mischung von 34,8 Teilen (0,1 Mol) 1-Hydroxy-8-ethoxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (Kupplungskomponente) in 250 Teilen Wasser und 120 Teilen 20%iger Sodalösung vereinigt und bei Raumtemperatur ausgekuppelt.
- 10 Zur entmethylierenden Kupferung wird der Ansatz auf 90° erwärmt und mit der Lösung aus 27 Teilen krist. Kupfersulfat, 120 Teilen Wasser und 75 Teilen 25%iger wässrigem Ammoniak versetzt und solange bei Kochtemperatur gehalten, bis die Kupferung beendet ist (ca. 10 Stunden) gegebenenfalls wird etwas wässriges Ammoniak nachgesetzt. Die ausge-
- 15 fallene gekupferte Nitrazoverbindung (A) wird isoliert.
- Zur natronalkalischen Zusammenreduktion wird die erhaltene Paste in 650 Teilen Wasser verrührt, auf 70° erwärmt, 70 Teile 40%ige wässrige Natronlauge zugegeben und bei 65 bis 70° mit einer wässrigen Lösung von 14 Teilen Glucose in 140 Teilen heißem Wasser versetzt. Die Re-
- 20 aktion verläuft exotherm mit einem Temperaturanstieg bis etwa 80°. Nach beendeter Zusammenreduktion wird der gebildete Farbstoff in üblicher Weise, beispielsweise durch Aussalzen mit Natriumchlorid isoliert und getrocknet.
- 25 Der getrocknete Farbstoff stellt ein dunkles Pulver dar, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst und Papier - wie beschrieben - blau färbt.
- Verwendet man als Kupplungskomponente anstelle von 1-Hydroxy-8-ethoxynaphthalin-3.6-disulfonsäure 1.8-Dihydroxynaphthalin-3.6-disulfonsäure, so erhält man zunächst die Cu-Nitroazoverbindung (B) die nach der Zusammenreduktion einen Farbstoff liefert, der Papier in

Le A 20 712

blauen Tönen färbt.

Führt man die Zusammenreduktion mit 0,05 Mol der gekupferten Nitrazo-
verbindung (A) und 0,05 Mol der gekupferten Nitrazoverbindung (B) wie
oben angegeben durch, so erhält man einen Papier blau färbenden Farb-
stoff. Selbstverständlich kann das Verhältnis der gekupferten Nitrazo-
verbindungen nicht nur 1:1 sein, sondern beispielsweise von 1:10 bis
10:1 variieren. Erhalten werden blaue Papierfarbstoffe.

Verwendet man 0,05 Mol der gekupferten Nitroazoverbindung (A) oder
(B) und 0,05 Mol der folgenden Tabelle entsprechende gekupferte
Nitroazoverbindungen - angegeben werden die Kupplungskomponenten -
so erhält man nach Zusammenreduktion Papierfarbstoffe mit der in
der Tabelle angegebenen Nuance.

	Kupplungskomponente	Farbton
	1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-3.6-disulfonsäure	Blau
15	1-Hydroxy-8-acetylaminonaphthalin-3.6-disulfonsäure	rotst. Blau
	1-Hydroxy-8-benzolsulfonylamino-naphthalin-3.6-disulfonsäure	rotst. Blau
	1-Hydroxy-8-tosylamino-naphthalin-3.6-disulfonsäure	rotst. Blau
	1-Hydroxy-8-amino-naphthalin-4-sulfonsäure	Blau
20	1-Hydroxy-8-amino-naphthalin-3.5-disulfonsäure	Blau
	1-Hydroxy-8-acetyl-amino-naphthalin-3.5-disulfonsäure	rotst. Blau
	1-Hydroxy-6-acetyl-amino-naphthalin-3-sulfonsäure	rotst. Blau
	1-Hydroxy-7-amino-naphthalin-3-sulfonsäure	rotst. Blau
25	1-Hydroxy-7-acetyl-amino-naphthalin-3-sulfonsäure	rotst. Blau
	1-Hydroxy-7-(3'-sulfophenylamino)-naphthalin-3-sulfonsäure	Blaugrau
	1-Hydroxy-naphthalin-3.6-disulfonsäure	rotst. Blau
	1-Hydroxy-naphthalin-4-sulfonsäure	Blauviolett
30	1-Hydroxy-naphthalin-5-sulfonsäure	Blauviolett
	1-Hydroxy-8-amino-naphthalin-5.7-disulfonsäure	Blau

Le A 20 712

Verwendet man als Kupplungskomponente anstelle von 1-Hydroxy-8-ethoxynaphthalin-3.6-disulfonsäure 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-5.7-disulfonsäure oder 3.5- oder 3.6-disulfonsäure, so erhält man nach Kupplung, Kupferung und Zusammenreduktion Farbstoffe, die
5 Papier in grünstichig blauen Tönen färben.

Eine konzentrierte Farbstoff-Lösung des 1-Hydroxy-8-ethoxynaphthalin-3.6-disulfonsäure-Farbstoffs, hergestellt nach oben angegebenem Verfahren, erhält man beispielsweise folgendermaßen:
Der durch Zusammenreduktion erhaltene Farbstoff wird bei pH 4 in
10 üblicher Weise isoliert. Die erhaltene Farbstoffpaste rührt man in 50%ige wässrige Harnstoff-Lösung ein und filtriert nach vollständiger Lösung geringfügige (vzw. mechanische) Verunreinigungen ab.

Le A 20 712

1. Verwendung von Farbstoffen der Formel



5 x, x_1 = unabhängig voneinander Wasserstoff,
Hydroxy, Alkoxy, Amino oder Alkyl-
amino,

$$m, n = 1 \text{ oder } 2,$$

M = Wasserstoff oder Kation,

10 zum Färben von Papier.

2. Verwendung von Farbstoffen der Formel

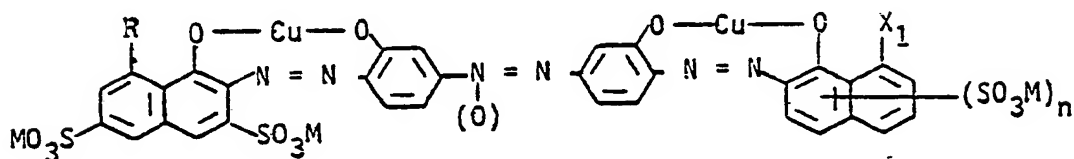


X_2 = Hydroxy oder Alkoxy und

X_1 , M, m und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

zum Färben von Papier.

5 3. Verwendung von Farbstoffen der Formel



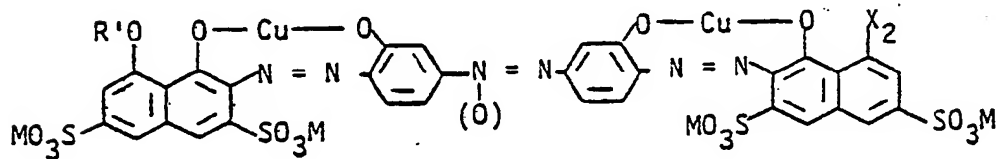
worin

R = Alkoxy und

X_1 , M und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

10

4. Verwendung von Farbstoffen der Formel



worin

Le A 20 712

R' = C_1-C_4 -Alkyl und

M und X_2 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

5. Mit den Farbstoffen der Ansprüche 1 - 4 gefärbtes
5 Papier.

Le A 20 712



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0051785

EP 81 10 889

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 2 651 369 (I.C.I.)</u> * Seiten 1,2 *	1,5	D 21 H 1/46 C 09 B 43/10 45/48 45/28
	--		
	<u>FR - A - 2 438 673 (BAYER)</u> * Seite 1, Formel I *	1	
	--		
	<u>CH - A - 423 042 (GEN. ANILINE & FILM CORP.)</u> * Seite 1, insbesondere Zeile 40 *	1,5	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 09 B 43/08 43/10 45/24 45/28 45/48 D 21 H 1/46
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	14-12-1981	GREEN	